UEBER DIE EINWIRKUNG

VON

OXALSÄURE AUF RESORCIN

IN

HÖHERER TEMPERATUR.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. BREISGAU

VON

HEINRICH LANGE

AUS ERNDTEBRÜCK (WESTFALEN).

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1882.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0210

Seinen theuren Eltern

in

dankbarer Liebe

gewidmet

vom

Verfasser.

Im Anschluss an die Arbeiten der Herren Andreae[1]) und Monblit[2]) über das von Herrn Professor Claus und Andreae durch Einwirkung von Oxalsäure auf Resorcin bei hoher Temperatur im zugeschmolzenen Rohr erhaltene Resorcin-Oxaleïn habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Claus die Reactionen dieses Körpers einer weiteren Untersuchung unterworfen.

Monblit hat in seiner Arbeit schon die Darstellung des Körpers ausführlich beschrieben und ich beschränke mich daher darauf, kurz noch einige Bemerkungen betreffs derselben zu machen.

Andrae wandte 2 Moleküle entwässerte Oxalsäure auf 1 Molekül Resorcin an, wogegen Monblit 1 Molekül Oxalsäure auf 1 Molekül Resorcin nach der Methode von Andreae bei 200° C. im zugeschmolzenen Rohr einwirken liess. Allerdings ist die Gefahr des Explodirens nicht so gross bei letzterer Mischung, doch habe ich die Erfahrung gemacht, dass nicht allein die Erwärmung, sondern auch ein ein gewisser Druck in den Röhren erforderlich ist, um das betreffende Produkt in schönem Zustand zu erhalten.

Erhitzt man nämlich Resorcin mit entwässerter Oxalsäure in einem Kölbchen langsam auf 220—230° C. und erhält einige Zeit diese Temperatur constant bei öfterem Zusatz von etwas Oxalsäure (um die bei dieser Temperatur sublimirende zu ersetzen) so bildet sich nur ein har-

---

[1]) Inaug.-Dissert., Freiburg 1877.

[2]) „ „ „ 1880.

ziges Product, welches sich schwer in Alkohol löst und beim Eingiessen dieser Lösung in salzsäure-haltiges Wasser als brauner flockiger Niederschlag ausfällt. Die Bildung von Resorcin-Oxaleïn lässt sich nicht nachweisen.

Ein unvollkommenes Produkt erhielt ich ferner, wenn ich die Röhren mit einer Füllung von 9 Gr. Oxalsäure und 11 Gr. Resorcin, welche Zahlen dem Verhältniss der Molekulargewichte der beiden Substanzen entsprechen, nur auf 190—195° C. erhitzte. Beim Eingiessen der alkoholischen Lösung des Röhreninhaltes in mit Salzsäure angesäuertes Wasser fällt dann ein mehr gelb gefärbter Niederschlag aus, dessen alkalische Lösung nur schwache Fluorescenz zeigt.

Wurden dagegen die Röhren auf 200—210° C. erhitzt, so fällt durch Wasser der Körper in schön fleischrothen Flocken aus und setzt sich als rothes Pulver rasch zu Boden.

Die beste Ausbeute an Resorcin-Oxaleïn habe ich erhalten, wenn ich Einschlussröhren von ca. 45 cm. Länge mit 10 Gr. Resorcin und 10 Gr. gut entwässerter Oxalsäure recht langsam (nicht schneller als innerhalb 4 bis 5 Stunden) auf 210° C. erhitzte und bei dieser Temperatur $^1/_2$ Stunde stehen blieb. Dieselbe höher zu steigern ist nicht rathsam, da, wenn auch das Produkt bei 220—225° C. noch nicht verharzt, doch die Röhren sehr leicht explodiren. Dasselbe tritt ein, wenn die angegebene Temperatur zu rasch erreicht wird; übrigens erhält man dann mehr harzige Körper.

Des grossen Druckes wegen ist beim Oeffnen der Röhren vorsichtig zu verfahren. Ich zog daher vor, dieselben nicht, wie gewöhnlich, am Gebläse aufzublasen, sondern die Capillaren der Röhren recht lang und eng auszuziehen, die gut in Tücher eingewickelten Röhren in einen Kasten zu stellen und die Spitze mit einem Stock abzuschlagen. Wenn hierbei auch öfter Explosionen

stattfinden, so ist doch wenig Gefahr dabei und der grösste Theil des Inhalts einer zersprungenen Röhre bleibt an den Glasscherben im Handtuch und kann weiter verarbeitet werden.

Zur Reinigung des Körpers wird die alkoholische Lösung filtrirt und um eine bessere Vertheilung zu bewirken, lässt man dieselbe aus einem Tropftrichter in sehr viel mit Salzsäure angesäuertes Wasser unter beständigem Umrühren langsam eintropfen. Der sofort ausfallende fleischrothe Körper setzt sich rasch zu Boden und kann von den in Lösung bleibenden harzigen Nebenprodukten durch Auswaschen leicht befreit werden. Ganz rein erhält man ihn durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Wiederausfällen durch Eintragen dieser Lösungen in Wasser.

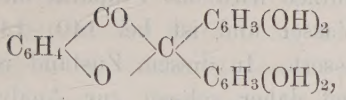
Die Erklärung des Vorgangs bei der Bildung des Oxaleïn's, welche auch Herr Professor Claus bei Zusammenstellung der Arbeiten von Monblit und mir die Güte hatte, in den Berl. Berichten[1]) zu veröffentlichen, wird nun darin zu finden sein, dass bei dem hohen Druck in den Röhren Oxalsäureanhydrid, ohne zu zerfallen, bestehen kann, und dass ein Molekül Oxalsäureanhydrid mit 3 Molekülen Resorcin in Umsetzung tritt. Der Ueberschuss von Oxalsäure ist nöthig, um durch ihre gasförmigen Zersetzungsprodukte in den Röhren den nöthigen Druck zu erzeugen, da, wie schon oben erwähnt, die Bildung des Oxaleïn's ohne Druck nicht vor sich geht.

Analog der Entstehung des Fluoresceïn's verbindet sich zunächst eins der Oxalsäuresauerstoffatome mit 2 Atomen Wasserstoff zweier Moleküle Resorcin zu Wasser und die aus dem letzteren bleibenden Reste $C_6H_3(OH)_2$ treten an die Stelle des Sauerstoffatom's in den Oxalsäurerest ein; dabei bleibt aber nicht, wie bei der Fluoresceïnbildung, die Reaction stehen, sondern auch das anhydrische Sauerstoffatom des Oxalsäureanhydrid's nimmt an der Reaction Theil und zieht ein drittes Molekül Resorcin in dieselbe hinein. Das letztere aber würde sich nun in 2 verschiedenen Weisen auffassen lassen, nämlich einmal so, dass aus dem dritten Resorcinmolekül beide Hydroxylgruppen austreten und der Rest C_6H_4, — oder so, dass aus demselben eine Hydroxylgruppe und ein Wasserstoffatom austritt, und dann der Rest $C_6H_3(OH)$ sich zwischen das anhydrische Sauerstoffatom und Kohlenstoff einschiebt. Man kommt so zu den beiden Formeln:

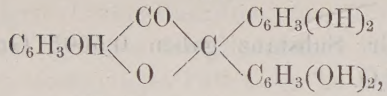
---

[1]) Berl. Ber. 1881. S. 2563.

I.



II.



für welche es vorläufig noch unerörtert gelassen werden soll, warum die Bindung der Reste C_6H_4 resp. C_6H_3OH an die Carbonylgruppe und nicht an das andere Kohlenstoffatom des Oxalsäurekernes angenommen wird; beide Formeln dürften a priori als gleichwahrscheinlich anzusehen sein, da für die Ableitung der ersteren durch Austritt von beiden Hydroxylgruppen aus einem Resorcinmolekül sich die einfache Erklärung ergäbe, dass, indem aus den beiden Hydroxylgruppen ein Molekül Wasser entsteht, durch das zweite Sauerstoffatom ein Molekül Oxalsäure zu Kohlensäure oxidirt wird.

Die Ergebnisse der folgenden Untersuchungen schliessen jedoch die Formel I wohl mit Sicherheit aus.

Das nach mehrmaligem Fällen mit Wasser oder durch Eindunsten aus verdünntem Alkohol erhaltene Produkt bildet über Schwefelsäure getrocknet ein hellrothes Pulver, welches sich in Aether ziemlich leicht löst. In dieser Form entspricht es der Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_7$.

Die Verbrennung des gut getrockneten Körpers im offenen Rohr im Sauerstoffstrom lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2365 Gr. Substanz gaben 0,5695 Gr. CO_2 und 0,0960 Gr. H_2O.

II. 0,2903 Gr. Substanz gaben 0,6958 Gr. CO_2 und 0,1120 Gr. H_2O.

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{14}O_7$:		Gefunden: I.	II.
C = 65,57	C =	65,67%	65,38%
H = 3,83	H =	4,48 „	4,27 „

Beim Erhitzen wird das Präparat mehr dunkelroth; es verliert Wasser und ist bei 140—145% erst vollständig entwässert. In diesem Zustand ist es sehr hycroscopisch und daher schwer zur Analyse trocken zu erhalten.

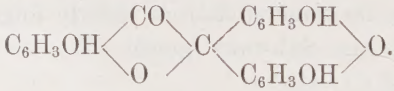
0,2240 Gr. Substanz gaben 0,5605 Gr. CO_2 und 0,0865 Gr. H_2O.

Berechnet für die Formel $C_{20}H_{12}O_6$:	Gefunden:
C = 68,9	C = 68,26%
H = 3,5	H = 4,28 „

Diese Analysen lassen erkennen, dass das entwässerte Oxaleïn ein Molekül Wasser weniger enthält und demselben die Formel $C_{20}H_{12}O_6$ zukommt.

Die früher von Andreae und Monblit erhaltenen analytischen Resultate der bei 120° C. getrockneten Substanz, welche zwischen 67 und 68% im Kohlenstoffgehalt schwanken, finden also ihre Erklärung in dem Umstand, dass bei dieser Temperatur noch keine vollständige Anhydrisirung stattfindet.

Das getrocknete Oxaleïn ist in Aether kaum mehr löslich; es zeigt also dasselbe Verhalten wie Fluoresceïn und ist demnach wohl auch in analoger Weise als durch Anhydrisirung zweier Resorcinhydroxylgruppen entstanden aufzufassen, entsprechend dem Schema:



Auch in Alkohol ist das Anhydrid viel schwieriger löslich als das nicht erhitzte Präparat. Beim Kochen löst es sich aber vollständig in Alkohol auf und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder als hydratische Verbindung gefällt. Das Oxaleïn kann, ohne weitere Veränderung zu erleiden, bis über 200° C. erhitzt werden;

in höherer Temperatur wird es unter Abgabe von braunen Dämpfen und schliesslicher Verkohlung zersetzt.

Die Lösungen des Oxaleïn's, sowohl die alkalischen als auch die alkoholischen, fluoresciren lebhaft. Selbst nach 6 bis 8maligem Umkrystallisiren aus 50%igem Alkohol konnte keine Abnahme der Fluorescenz bemerkt werden. Sogar durch nochmaliges Fällen der so behandelten alkoholischen Lösung mit Wasser und weiteres wiederholtes Umkrystallisiren der Substanz aus 50%igem Alkohol, wobei deutliche Krystalle nicht wahrgenommen werden konnten, wird die grüne Fluorescenz in alkalischer Lösung nicht beseitigt.

Damit ist wohl auch die Behauptung von Nencki und Schmid[1]), der von ihnen durch Einwirkung von Ameisensäure auf Resorcin bei Gegenwart von Chlorzink erhaltene und Resaurin genannte Körper sei mit dem von Herrn Professor Claus und Andreae durch Erhitzen von Resorcin und Oxalsäure auf 200° C. entstehenden identisch, widerlegt. Denn dieselben geben an, dass das sich durch Wasser-Zusatz aus der erkalteten Schmelze in reichlicher Menge ausscheidende Resaurin nach dem Trocknen durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 50%igem Alkohol gereinigt werde, so dass es in verdünnter alkalischer Lösung keine oder nur eine schwache Fluorescenz mehr zeige.

In einer neuerdings erfolgten Veröffentlichung nimmt Nencki[2]) auch obige Behauptung wieder zurück.

[1]) Journal f. pract. Chemie. 1881. No. 11.
[2]) „ „ „ „ 1882. No. 7, S. 282.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Resorcin-Oxaleïn.

Monblit[1]) hat zuerst die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Oxaleïn kurz studirt und kommt zu dem Schluss, dass hierbei eine Oxaleïntrisulfonsäure gebildet wird, bei welcher zur Bildung ihrer neutralen Salze noch zwei Oxaleïn-Hydroxylgruppen zur Geltung kommen: welche also eine 5basische Säure ist.

Ich habe diese Untersuchungen weiter fortgesetzt und dabei die Erfahrung gemacht, dass die Oxaleïnsulfonsäure **zwei Reihen von Salzen** bildet; nämlich eine Reihe, den Angaben von Monblit entsprechend, und eine andre, in welcher die Säure **8basisch** auftritt. Die fünfbasische Säure derivirt vom anhydrischen Oxaleïn $C_{20}H_{12}O_6$, die achtbasische von dem hydratischen $C_{20}H_{14}O_7$.

Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Oxaleïn erst bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade gelöst, doch fällt dasselbe beim Eingiessen in Wasser zum grössten Theil wieder unverändert aus.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Oxaleïn in der Kälte schon ziemlich leicht mit grüner Farbe; aus dieser Lösung wird durch Wasser wieder die unveränderte Substanz gefällt; erwärmt man die grüne Lösung aber längere Zeit auf dem Wasserbad, oder kurze Zeit auf etwa 110° C., so geht die Farbe in dunkelroth über und beim Eingiessen in Wasser scheidet sich Nichts mehr aus. Krystallisirte Schwefelsäure löst das Oxaleïn in der Kälte mit anfangs grüner, schnell in roth übergehender Farbe und beim Ver-

[1]) Inaug.-Diss. Freiburg 1880.

dünnen mit Wasser scheidet sich auch hier, selbst bei längerem Stehen, kein unverändertes Oxaleïn mehr aus.

Wird die bei 110° C. erhaltene Lösung des Oxaleïn's in conc. Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und behufs Ueberführung der Oxaleïnsulfonsäure in das Baryumsalz mit Barythydrat in der Hitze neutralisirt, so entsteht zuerst ein hellgelb gefärbter Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, welcher bei Zusatz von Aetzbaryt im Ueberschuss eine rothbraune Färbung erhält, die wie unten näher ausgeführt, durch die Bildung des in Wasser schwer löslichen basischen Barytsalzes bewirkt wird. Durch Einleiten von Kohlensäure wird der überschüssige Baryt beim Kochen ausgeschieden, die stark fluorescirende rothbraune Lösung abfiltrirt und der Niederschlag von schwefelsaurem und kohlensaurem Baryt mehrmals behufs Lösung des oxaleïnsulfonsauren Baryum's mit Wasser ausgekocht.

Da dieser Niederschlag, trotz guten Auskochens und Abpressens stets stark gefärbt bleibt, — selbst wenn das Neutralisiren der überschüssigen Schwefelsäure nicht mit Barythydrat, sondern mit kohlensaurem Baryt ausgeführt wird — und auch die Ausbeute an Baryumsalz nach Eindampfen der wässrigen Lösung verhältnissmässig gering war, lag der Gedanke nahe, dass sich zugleich ein in Wasser schwer lösliches basisches Salz gebildet habe. Daher wurde der Barytniederschlag zur Abscheidung der Sulfonsäure resp. zur Zersetzung des basischen Salzes mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuss versetzt und erwärmt, die Lösung der Sulfonsäure incl. der überschüssigen Schwefelsäure vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt und letzterer mehrmals mit Wasser ausgekocht; auf diese Weise behandelt, erscheint derselbe nur noch schwach gefärbt. — Die Lösung der freien Sulfonsäure wurde nun mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt neutralisirt; es löst sich jetzt beim Kochen mit Wasser wieder viel sulfonsaurer Baryt.

Der Rückstand, nochmals mit Schwefelsäure behandelt, wieder mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und mit Wasser ausgekocht, geht dann fast vollständig in Lösung. Es gelingt so, nach und nach das oxaleïnsulfonsaure Baryum von dem schwefelsauren Baryt zu trennen.

Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich das Barytsalz als braunrothes Pulver ab, welches in Alkohol unlöslich, in kochendem Wasser nur zum Theil löslich ist. — Aus dieser wässrigen Lösung fällt durch essigsaures Blei ein schön rothes basisches Bleisalz. Durch Zerreiben mit Schwefelwasserstoffwasser erhält man hieraus, wie auch Monblit schon angegeben, die freie Säure nach Abfiltriren des Schwefelblei's und Eindampfen der Lösung als braunen in Wasser leicht löslichen Syrup, welcher nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Ich versuchte nun, das Verhalten und die Zusammensetzung der Oxaleïnsulfonsäure durch Darstellung und Untersuchung einiger Salze aufzuklären.

Neutrales Bleisalz der Oxaleïnsulfonsäure.

Das in kochendem Wasser unlösliche basische Baryumsalz wird, in Wasser aufgeschwämmt, schon durch Einleiten von Kohlensäure beim Kochen in das neutrale lösliche Salz übergeführt. Leichter löst es sich in Wasser, welchem man einige Tropfen Essigsäure zugesetzt hat. Aus dieser schwach sauren Lösung und ebenfalls aus der mit Essigsäure ganz wenig angesäuerten wässrigen Lösung des neutralen Baryumsalzes fällt durch Zusatz von neutralem essigsaurem Blei ein dunkelrothes Bleisalz, welches sich mit Wasser gut auswaschen lässt, da es selbst in heissem Wasser fast unlöslich ist. In Säuren löst es sich leicht.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Bleisalzes ergab folgende Zahlen:

0,3298 Gr. Substanz gaben:

0,2237 Gr. $PbSO_4$ = 46,33% Pb.

Diese Zahl stimmt mit dem von Monblit analysirten neutralen Baryumsalz $C_{20}H_7O_6 . (SO_3)_3Ba2^1/_2$ nahezu überein, denn die für das neutrale Bleisalz aufzustellende Formel:

$C_{20}H_7O_6(SO_3)_3Pb2^1/_2$ erfordert:

Berechnet:	Gefunden:
47% Pb.	46,33% Pb.

Basisches Bleisalz der Oxaleïnsulfonsäure.

Aus der neutralen wässrigen Lösung des Baryumsalzes fällt durch neutrales essigsaures Blei ein rothes basisches Bleisalz, welches wie das neutrale Bleisalz in Wasser unlöslich, in Säuren aber ebenfalls leicht löslich ist. Es stellt, getrocknet ein schön hellrothes Pulver dar, wogegen das neutrale Salz ein dunkelrothes Pulver ist.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

Bleibestimmungen:

I.

0,2996 Gr. Bleisalz durch Glühen und Behandeln mit Schwefelsäure in schwefelsaures Blei übergeführt, lieferten:

0,2578 Grm. PbSO4 = 58,76% Pb.

II.

0,3348 Gr. Bleisalz gaben:

0,2862 Gr. PbSO4 = 58,4% Pb.

Durch die Verbrennung des Bleisalzes mit chromsaurem Blei, zuletzt im Sauerstoffstrom, wurden folgende Zahlen gefunden:

0,3041 Gr. Substanz gaben:

0,1910 Gr. CO_2 = 17,13% C.

0,0484 Gr. H_2O = 1,7% H.

Diese Analysen führen zu der Formel
$Pb_4 . C_{20}H_6O_7 . (SO_3)_3$, welche verlangt:

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 16,83%	17,13%	—
H = 0,4 „	1,7 „	—
Pb = 58,07 „	58,4 „	58,76%.

Dieses Salz würde von der hydratischen Oxaleïntrisulfonsäure abzuleiten sein, so dass in ihm ausser den Hydroxylen der drei Sulfongruppen **alle fünf**, von den drei Molekülen Resorcin herrührende Hydroxylgruppen für die Aufnahme von Blei zur Geltung kommen. Die Säure ist also in dieser Verbindung 8basisch.

Oxaleïnsulfonsaures Kali.

Das in Wasser unlösliche Bleisalz der Oxaleïnsulfonsäure setzt sich beim Kochen mit kohlensaurem Kali zu kohlensaurem Blei und dem Kalisalz der Sulfonsäure um. Versetzt man daher das Bleisalz mit einer zur Umsetzung nicht genügenden Menge von kohlensaurem Kali, so resultirt nach Abfiltriren des kohlensauren Blei's und des noch in geringem Ueberschuss vorhandenen Bleisalzes beim Eindampfen der wässrigen Lösung das oxaleïnsulfonsaure Kali als brauner fester Rückstand. Derselbe ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Bei längerem Stehen der concentrirten wässrigen Lösung scheiden sich undeutliche Krystallaggregate des Salzes ab, jedoch ist es mir bis jetzt nicht gelungen, dieselben in einer zur Analyse geeigneten Form zu erhalten.

Basisches Silbersalz der Oxaleïnsulfonsäure.

Durch salpetersaures Silber fällt aus der neutralen wässrigen Lösung des sulfonsauren Baryt's ein Silbersalz als flockiger dunkelrother Niederschlag: Die Flüssigkeit bleibt jedoch stark gefärbt, fluorescirend und reagirt sauer. Obgleich die Ausbeute an Silbersalz verhältnissmässig gering war, konnte doch durch weiteren Zusatz von salpetersaurem Silber keine Fällung mehr erhalten werden.

Dieses Verhalten zeigt an, dass sich ein basisches Silbersalz bildet und da hierbei die Salpetersäure nicht ganz zur Sättigung des frei werdenden Baryt's verbraucht wird, verhindert sie das vollständige Ausfällen des Silbersalzes; es erklärt sich so auch die saure Reaction der vorher neutralen Lösung.

Um nun eine grössere Menge dieses Silbersalzes darzustellen, fügte ich zu einer conc. neutralen Lösung des sulfonsauren Baryt's eine conc. Lösung von essigsaurem Silber im Ueberschuss, weil die schwächere Essigsäure das Ausfallen des Silbersalzes weniger hindert als die stärkere Salpetersäure. Sofort fällt ein dunkelrothes Silbersalz aus, welches, nachdem es sich zu Boden gesetzt hatte, abfiltrirt, und da es sich etwas in Wasser löst, mit Wasser, dem ein wenig Alkohol zugesetzt war, gut ausgewaschen wurde.

Das Filtrat war noch stark gefärbt, ein Zeichen, dass noch viel Silbersalz in Lösung war; aus dieser Lösung lässt sich durch Alkohol das neutrale in Wasser lösliche Silbersalz ausfällen.

Das direct ausgefallene basische Silbersalz wird, obwohl bei Lichtabschluss über Schwefelsäure getrocknet,

etwas dunkler. Die Analysen der zuletzt bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

I.

0,3424 Gr. Silbersalz, welche durch Glühen an der Luft zerstört und schliesslich im Wasserstoffstrom in der Rothgluth reducirt wurden, um das theilweise gebildete Schwefelsilber in metallisches Silber überzuführen, lieferten:

0,2032 Gr. Ag = 59,34% Ag.

II.

0,2538 Gr. Silbersalz wurden durch Glühen an der Luft zerstört und in Salpetersäure gelöst; sie ergaben, nachdem der sich abscheidende Schwefel abfiltrirt und das Silber mit Salzsäure als Chlorsilber gefällt war:

0,1993 Gr. AgCl = 58,82% Ag.

Die Formel $Ag_3C_{20}H_6O_7(SO_3)_3$, welche dem basischen Bleisalz $Pb_4C_{20}H_6O_7(SO_3)_3$ entspricht, erfordert:

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Ag = 59,09%	59,34	58,82%

Neutrales Silbersalz der Oxaleïnsulfonsäure.

Aus der stark gefärbten, schwach sauren Flüssigkeit, welche vom basischen Silbersalz abfiltrirt war, fielen bei längerem Stehen noch geringe Mengen Silbersalz aus. Nachdem auch diese abfiltrirt waren, erhitzte ich kurze Zeit, um sicher zu sein, dass die Umsetzung des Barytsalzes in das Silbersalz vollständig war, und setzte nach dem Erkalten eine grössere Menge Alkohol zu. Es fällt sofort ein dunkelrother Niederschlag, welcher abfiltrirt, und, da er sich in Wasser löst, mit Alkohol haltigem Wasser ausgewaschen wurde. Die Löslichkeit in Wasser

ist zugleich neben der durch Säure verhinderten Ausfällung der Grund, weshalb sich dieses Silbersalz erst auf Zusatz von Alkohol ausscheidet.

Dieses Salz wird ebenfalls beim Trocknen dunkler.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

0,2488 Grm. Substanz, durch Glühen, zuletzt im Wasserstoffstrom, zu metallischem Silber reducirt, gaben:

0,1207 Gr. Ag = 48,51% Ag.

Zur Controlle löste ich dieses metallische Silber in Salpetersäure und fällte dasselbe mit Salzsäure als Chlorsilber; es resultirten:

0,1563 Gr. AgCl = 0,1176 Gr. Ag = 47,27% Ag.

Die Formel $Ag_5C_{20}H_7O_6(SO_3)_3$, welche dem neutralen Bleisalz $Pb2\frac{1}{2}C_{20}H_7O_6(SO_3)_3$ entspricht, erfordert:

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
48,08% Ag	48,51%	47,27% Ag.

Es geht aus diesen Thatsachen hervor, dass dem Resorcin-Oxaleïn die Formel $C_{20}H_{14}O_7$, resp. dem anhydrischen die Formel $C_{20}H_{12}O_6$ zugeschrieben werden muss. Bei Bildung der neutralen Salze der Oxaleïntrisulfonsäure kommen ausser den Hydroxylen der Sulfongruppen noch zwei Hydroxylgruppen der Resorcinreste zur Geltung; diese Salze sind daher von der anhydrischen Oxaleïntrisulfonsäure $C_{20}H_9O_6(SO_3H)_3$ abzuleiten.

Dagegen werden für die Bildung der basischen Salze offenbar 8 Wasserstoffatome der Oxaleïntrisulfonsäure durch Metall ersetzt; und dieses ist nur zu erklären, wenn in dem Oxaleïn 5 Hydroxylgruppen, resp. in der Oxaleïntrisulfonsäure 8 Hydroxylgruppen vorhanden sind. Die basischen Salze sind also als Salze der hydratischen Oxaleïntrisulfonsäure $C_{20}H_{11}O_7(SO_3H)_3$ aufzufassen.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das oxaleïnsulfonsaure Baryum.

Das gut getrocknete oxaleïnsulfonsaure Baryum wird beim Zusammenreiben mit Phosphorpentachlorid in der Kälte nicht angegriffen.

Beim Erhitzen eines innigen Gemenges des trockenen Barytsalzes mit überschüssigem Phosphorpentachlorid auf 120° C. in einem Destillirkolben mit vorgelegtem U Rohr oder auch am Rückflusskühler geht die Einwirkung unter Bildung von Phosphoroxychlorid vor sich und nach 6—8 Stunden scheint sie beendet zu sein. — Am besten zieht man jetzt das Chlorid mit Aether aus, in der Weise, dass man den Rückstand zugleich mit Aether und Wasser ausschüttelt. Natürlich ist es nöthig, bei dieser Manipulation sehr vorsichtig vorzugehen, da durch die Zersetzung des überschüssigen Phosphorpentachlorid's sehr starke Erwärmung eintritt.

Das entstandene Sulfonchlorid bleibt nach dem Verdunsten des Aethers als syrupartige braune Masse mit nicht unangenehmem Geruch zurück. Es ist ziemlich beständig, zersetzt sich durch Wasser nicht leicht, ist in Aether und Alkohol leicht löslich, in Eisessig wenig; in Chloroform und Benzol ist es unlöslich.

Da das Chlorid, in dem sich das Chlor leicht durch Kochen mit Salpetersäure und Fällen mit salpetersaurem Silber als Chlorsilber nachweisen lässt, aus seinen Lösungsmitteln nur als syrupartiger Körper erhalten werden konnte, versuchte ich, das Amid der Oxaleïnsulfonsäure aus dem Chlorid darzustellen.

Zu diesem Zweck leitete ich in die ätherische Lösung des Sulfonchlorid's trocknes Ammoniakgas ein; unter Erwärmung scheidet sich hierbei allmählich Chlorammonium aus. Nach längerem Einleiten wurde abfiltrirt und der Aether verdunsten lassen, wobei an den Wänden des Gefässes sich kleine weisse Nadeln, doch in sehr geringer Menge, ansetzten, während der grösste Theil des Präparates zwar fest wurde, aber mit einem harzartigen Körper verunreinigt war, von dem eine Trennung sich nicht bewerkstelligen liess.

Da überhaupt nur ein geringer Theil des Körpers in der ätherischen Lösung geblieben war, wurde das etwas gefärbte Chlorammonium, aus dem durch Aether nichts mehr ausgezogen werden konnte, einige Zeit mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler digerirt. Nach Abfiltriren und Verdunsten des Alkohol's resultirte ein brauner in Wasser leicht löslicher Körper, welcher aber selbst bei längerem Stehen aus wässriger oder alkoholischer Lösung nicht krystallinisch erhalten wurde.

Durch Einschliessen des Chlorid's mit alkoholischem Ammoniak in eine Röhre und Erhitzen auf 120° C. im Explosionsofen wurde auch kein besseres Resultat erzielt, und ich stand daher von weiteren Versuchen zur Erhaltung eines Sulfamid's ab.

Beim Sublimiren des Sulfonchlorid's erhält man in geringer Menge farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 83—85° C., welche denselben angenehmen Geruch wie das Chlorid besitzen. Der weitaus grösste Theil der Substanz verharzt aber hierbei, und eine grössere Menge dieser Nadeln lässt sich so nicht erhalten.

Durch Destilliren der ätherischen Lösung des Sulfonchlorid's erhielt ich auch kein besseres Resultat. Der Aether riss nur Spuren mit sich. Bei 100—110° C. ging

ein schwach gefärbtes Oel über, welches schon im Hals des Destillirkölbchens erstarrte. Dieser Körper löst sich leicht in Aether und Alkohol und krystallisirt beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in farblosen Nadeln. Dieselben besitzen den Geruch der beim Sublimiren erhaltenen Nadeln; sie schmelzen bei 85—90° C. und sublimiren bei ca. 120° C. Eine zur Untersuchung genügende Menge dieser Substanz darzustellen ist mir jedoch bis jetzt nicht gelungen, da der grösste Theil des Chlorids beim Destilliren verkohlt.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Resorcin-Oxaleïn.

Um zu untersuchen, ob die Hydroxylgruppen des Triresorcin-Oxaleïn's durch Chlor substituirt werden können, wurde vorerst die fein gepulverte Substanz mit Phosphorpentachlorid zusammen gerieben. Hierbei findet keine Einwirkung statt.

Beim Erhitzen der Mischung am Rückflusskühler auf 120—140° C. bildet sich kein Phosphoroxychlorid, dagegen tritt nach und nach eine dunkelbraune Färbung des Oxaleïn's ein.

Ein weiterer Versuch, nämlich Einschliessen des Oxaleïn's mit Phosphorpentachlorid in eine Röhre und Erhitzen auf 120° C. 3—4 Stunden lang, ergab ein Gemisch von verkohlter Substanz und etwas unverändertem Oxaleïn.

Wurde das Gemenge 4—5 Stunden auf 150° C. im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, so war alle Substanz verkohlt und hatte sich fest an die Röhre angesetzt. Phos-

phoroxychlorid entsteht auch hierbei nicht. Die schwarzbraune Masse wurde gepulvert und einige Zeit mit Alkohol am Rückflusskühler erhitzt. Es trat nur eine schwache Färbung des Alkohol's ein und beim Eindampfen des Lösungsmittels blieb in geringer Menge ein harziges Produkt zurück. Durch andere Lösungsmittel konnte nichts ausgezogen werden.

Behufs Darstellung eines Nitroprodukt's, sowie zur Untersuchung der beim Nitriren des Resorcin-Oxaleïn's auftretenden Zersetzungsprodukte habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, welche im Folgenden näher beschrieben werden.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Resorcin-Oxaleïn.

Beim Eintragen von Oxaleïn in rauchende Salpetersäure tritt eine sehr heftige Reaktion ein; es entwickeln sich Stickoxyddämpfe und Kohlensäure und nach einiger Zeit, besonders wenn man noch ein wenig nach Aufhören der ersten starken Reaktion auf dem Wasserbade erhitzt, ist die Substanz vollständig aufgelöst.

Lässt man umgekehrt zu fein gepulvertem Oxaleïn rauchende Salpetersäure tropfen, so ist die Reaktion noch energischer. Das Oxaleïn ballt sich zusammen und löst sich nachher nur schwer beim Erwärmen.

Zur näheren Untersuchung der bei dieser Behandlung des Oxaleïn's auftretenden Produkte trug ich vorerst 10 Theile Oxaleïn in 30 Theile rauchende Salpetersäure nach und nach ein. Durch vorsichtiges Eintragen und beständiges Umschütteln wird die Reaktion etwas gemässigt

und die Substanz löst sich auch beim Erhitzen leichter. Die Entwicklung von Kohlensäure, die sich leicht durch Einleiten in Barytwasser nachweisen lässt und auf Zersetzung des Oxaleïns hinweist, kann aber nicht ganz vermieden werden.

Die dunkelroth gefärbte Lösung wurde durch Glaswolle filtrirt, um etwa noch vorhandene ungelöste Theile zurückzuhalten, und dann langsam in eine 10fache Menge Wasser gegossen; es scheidet sich ein schön hellrother flockiger Körper aus und zugleich wird die Flüssigkeit stark roth gefärbt.

Der Niederschlag wurde durch Filtriren von der roth gefärbten Flüssigkeit getrennt und, da er sich etwas in Wasser löst, mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, dann in Alkohol gelöst und das Lösungsmittel langsam verdunsten lassen. Hierbei blieb ein schön rothgefärbter pulvriger Rückstand, welchen ich in Aether aufnahm, von einigen ungelöst bleibenden Spuren abfiltrirte, und nach Verdunsten des Aethers nochmals auf dieselbe Weise behandelte.

Der so erhaltene rothe Körper verpufft beim Erhitzen; durch Schmelzen mit metallischem Natrium lässt sich leicht Stickstoff resp. das sich bildende Cyannatrium durch Ueberführen in Berlinerblau nachweisen.

In Chloroform und Benzol ist die Substanz unlöslich. Aus ihrer Lösung in Eisessig fällt sie beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder als hellrothes Pulver aus.

Ein Versuch, das Kalisalz darzustellen, ergab, dass ich es hier nicht mit einem einheitlichen, sondern mit einem Gemenge verschiedener Körper zu thun hatte, wovon der eine mit Kali ein leicht lösliches rothes, der andere ein schwer lösliches gelbes Salz bildet.

Natron und Baryt verhalten sich ebenso; Ammoniak dagegen löst beide Körper. Zur Trennung fand ich die Anwendung von kohlensaurem Kali am meisten geeignet.

Versetzt man das trockne Pulver mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, so geht unter Kohlensäure-Entwicklung ein Theil in Lösung, während der andere Theil sich als gelber Niederschlag bald zu Boden setzt. Nach dem Filtriren fällt durch Zusatz von Salzsäure aus der dunkelroth gefärbten Lösung ein rother flockiger Niederschlag, welcher gut ausgewaschen, sich leicht in Aether löst und aus dieser Lösung beim Verdunsten als schön dunkelrothe Masse zurückbleibt.

Das gelbe Kalisalz ist in Wasser löslich und aus dieser Lösung wird durch Salzsäure ein gelblich weisser krystallinischer Niederschlag gefällt.

Die roth gefärbte Flüssigkeit, von welcher der, durch Eingiessen des mit Salpetersäure behandelten Oxaleïn's in Wasser, erhaltene Niederschlag abfiltrirt war, dampfte ich langsam ein, um zu untersuchen, welche Körper darin gelöst waren. Es scheiden sich hierbei rothe büschelförmig gruppirte Nadeln, vermischt mit weissen Krystallen, aus. Dieselben wurden von der, die überschüssige Salpetersäure enthaltenden, Lösung getrennt und die Lösung weiter eingedampft. Nach kurzer Zeit schieden sich wieder Krystalle aus, welche als Oxalsäure erkannt wurden und bei genügender Concentration in grossen Krystallen erhalten werden konnten. Die büschelförmigen, roth gefärbten Nadeln waren durch Alkohol, Aether und Wasser nicht von den mit ihnen vermengten weissen Kryställchen zu trennen und aus diesen Lösungsmitteln auch nicht wieder krystallinisch zu erhalten.

Behufs Trennung wurden dieselben daher mit kohlensaurem Kali behandelt und es zeigte sich, dass auch hier wie bei den direct durch Ausfällen mit Wasser erhaltenen Nitrokörpern ein leicht lösliches rothes und ein schwer lösliches gelbes Kalisalz gebildet wird. Der das letztere

bildende gelblich weisse Körper war jedoch in grösserer Menge vorhanden, als der rothe, welcher das leicht lösliche Kalisalz bildet; bei dem durch Wasser direct ausfallenden Gemenge der Nitrokörper ist dagegen der rothe Körper in grösserer Menge vorhanden.

Dieser Umstand zeigt an, dass beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure das Oxaleïn zum grössten Theil zersetzt wird; auch wird diese Zersetzung durch die Kohlensäure-Entwicklung beim Nitriren und die Bildung von Oxalsäure bestätigt. Um also ein wirkliches Nitroprodukt des Oxaleïns in grösserer Menge darzustellen, muss beim Nitriren die Abspaltung von Kohlensäure möglichst vermieden werden. Dieses ist mir auch insofern gelungen, als sich dieselbe durch Lösen des Oxaleïn's in Eisessig und langsames Zufügen von rauchender Salpetersäure bis auf ein sehr Geringes beschränken lässt.

Vorerst versuchte ich jedoch zur Erlangung eines tieferen Einblicks in die bei directer Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Oxaleïn eintretende Reaktion eine vollständigere Trennung der hierbei entstehenden Körper zu bewerkstelligen.

Da nach den bis jetzt bekannten Thatsachen das Resorcin-Oxaleïn als ein Triresorcin-Oxaleïn aufgefasst werden muss, lag der Gedanke nahe, dass beim Nitriren der Zerfall in der Weise vor sich geht, dass unter Kohlensäure-Entwicklung sich Resorcinreste loslösen und Trinitroresorcin bilden, während der Rest der Verbindung zu Oxalsäure oxydirt wird.

Dieses ist in der That der Fall, denn man erhält selbst bei fortwährendem Abkühlen von aussen nur geringe Mengen des mit Kali ein leicht lösliches Salz bildenden rothen Nitroproduktes des Oxaleïn's. Als hauptsächliche Produkte erhält man Trinitroresorcin und Oxalsäure; letztere entsteht auch noch bei weiter gehender Einwirkung von Salpetersäure in beträchtlicher Menge aus ersterem.

Der mit Kali ein leicht lösliches Salz bildende rothe Nitrokörper wurde durch Salzsäure aus der wässrigen Lösung des Salzes ausgefällt, wiederum durch kohlensaures Kali in das Salz übergeführt, wobei sich noch Spuren des gelben Kalisalzes abschieden, und durch Salzsäure ausgefällt. Jetzt in Aether aufgenommen, bleibt er nach dem Verdunsten desselben als dunkelrothes Pulver zurück und ist identisch mit dem später beim Nitriren in Eisessiglösung erhaltenen Tetranitroresorcin-Oxalcïn.

Das Kalisalz des gelben Nitrokörpers löst sich in kochendem Wasser; Salzsäure fällt aus dieser Lösung den Körper als gelblich weissen krystallinischen Niederschlag, welcher in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich ist. Aus dieser alkoholischen Lösung fällt durch kohlensaures Kali das Kalisalz wieder als schön gelber Niederschlag, der in heissem Wasser gelöst wurde; aus dieser Lösung durch Salzsäure ausgefällt, erscheint der Körper nur noch schwach gelb gefärbt. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich gelbe Krystalle, welche indessen keinen constanten Schmelzpunkt zeigten; sie begannen bei 165° C. zu schmelzen und zeigten über 200° C. theilweise Zersetzung.

Zur weiteren Reinigung wurden die Krystalle wiederum in Alkohol gelöst und durch kohlensaures Kali als Kalisalz ausgefällt; letzteres wurde mit Alkohol gut ausgewaschen und in heissem Wasser gelöst. Aus dieser Lösung fällte ich den Nitrokörper mit Salzsäure, löste ihn in Alkohol, führte ihn in das Kalisalz über und zersetzte dieses nochmals durch Salzsäure.

Nach 4—5maliger Wiederholung dieser Manipulation fand ich den Schmelzpunkt des Körpers zwischen 168—180° C.; er zersetzte sich beim Schmelzen nur in geringem Masse. Bei stärkerem Erhitzen verpufft die Substanz.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren derselben aus Aether erhielt ich endlich dem Trinitroresorcin ganz ähn-

lich sehende Krystalle vom Schmelzpunkt 175—178° C., welcher dem des Trinitroresorcin's, 176° C., sehr nahe liegt Der Körper zeigt auch dasselbe Verhalten. Die Lösung färbt Seide und Wolle schön gelb; durch Eisenvitriol entsteht anfangs eine grüne Färbung. Die Salze haben dasselbe Aussehen wie die des Trinitroresorcin's.

Die Schwierigkeit, das letztere vollständig rein aus dem Oxaleïn zu erhalten, liegt wohl darin, dass sich intermediäre, dem Trinitroresorcin ähnlich verhaltende Körper bilden, die ein Reinigen durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht zulassen.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass die Einwirkung von Salpetersäure unter diesen Umständen stets eine tiefergehende ist, insofern beim Nitriren des Oxaleïn's Oxalsäure und Nitroprodukte des Resorcin's gebildet werden.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf das Resorcin-Oxaleïn in Eisessig-Lösung.

Wie schon im Vorhergehenden erwähnt, geht bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel des Oxaleïn's die Einwirkung der Salpetersäure auf das Oxaleïn bedeutend gemässigter vor sich.

10 Theile Oxaleïn wurden mit 40 Theilen Eisessig versetzt und in der Wärme gelöst. Lässt man zu dieser Lösung, nachdem sie abgekühlt ist, 60 Theile rauchende Salpetersäure unter Umschütteln langsam zutropfen, so erwärmt sich die Lösung unter Entwicklung von Stickoxyddämpfen und es fällt ein rother Niederschlag aus. Erhitzt man, nachdem die Reaktion etwas nachgelassen, noch ein wenig auf dem Wasserbade, so löst sich der Niederschlag fast vollständig auf. Allerdings wird die Abspaltung von Kohlensäure auf diese Weise nicht ganz vermieden, aber doch sehr beschränkt.

Die Lösung wurde nun durch Glaswolle filtrirt und langsam in ein ungefähr sechsfaches Volumen Wasser gegossen. Hierbei entsteht ein schön dunkelrother Niederschlag, welcher, nachdem er abfiltrirt und gut ausgewaschen war, zur Reinigung mit einer Lösung von kohlensaurem Kali versetzt wurde, in der sich fast alles unter Kohlensäure-Entwicklung löste. Die Lösung wurde filtrirt; dann fällte ich durch Salzsäure den rothen Körper aus, löste denselben nochmals in kohlensaurem Kali und schied ihn wieder mit Salzsäure ab. Das so erhaltene hydratische Nitroprodukt löst sich mit Leichtigkeit in Aether; nach dem Verdunsten desselben und überhaupt im trockenen Zustande wird es aber erst auf Zusatz einer kleinen Menge wässrigen Alkohols von Aether wieder vollständig aufgenommen, zeigt also in dieser Beziehung das gleiche Verhalten wie das Oxaleïn.

Nach nochmaligem Lösen in Aether bleibt der Körper als schön dunkelrothes Pulver zurück. Beim Erhitzen auf 90° C. tritt schon dunklere Färbung ein, über 200° C. bläht er sich auf, färbt sich ganz dunkelbraun und zersetzt sich, indem er lebhaft verpufft.

Die Analysen der über Schwefelsäure und zuletzt bei 70° C. getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

Stickstoffbestimmung:

0,3244 Gr. Substanz gaben bei 744,2^{mm} Barometerstand und 22,5° C. 31^{ccm} Stickstoff = 10,57% N.

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

I.

0,2860 Gr. Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten:

0,4698 Gr. CO_2 = 44,79% C.
0,0598 Gr. H_2O = 2,30% H.

II.

0,3310 Gr. Substanz mit chromsaurem Blei, zuletzt im Sauerstoffstrom, verbrannt, lieferten:

0,5522 Gr. CO_2 = 45,49% C.
0,0659 Gr. H_2O = 2,21% H.

Diese Zahlen weisen auf ein Tetranitroprodukt des anhydrischen Oxaleïns $C_{20}H_{12}O_6$ hin:

$C_{20}H_8(NO_2)_4O_6$:

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 45,45%	44,79%	45,49%
H = 1,51%	2,30%	2,21%
N = 10,60%	10,57%	—

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das Oxaleïn.

5 Gramm Oxaleïn mit einer Mischung von 1 Theil concentrirter Salpetersäure und 2 Theilen Wasser 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht, wurden unter Kohlensäure-Abspaltung zum Theil zu Oxalsäure oxydirt. Zugleich treten Stickoxyddämpfe auf und es bilden sich geringe Mengen gelber Nitroprodukte. Durch längeres Erhitzen, 4—5 Tage, und mehrmaligen Zusatz von etwas Salpetersäure wird fast die ganze Menge des Oxaleïn's zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Es restirten nur noch Spuren des gelben Nitrokörpers, vermischt mit etwas Oxalsäure.

Im zugeschmolzenen Rohr wird bei 4—5stündigem Erhitzen auf 130° C. das Oxaleïn durch verdünnte Sal-

petersäure nur zum geringen Theil verändert. Steigert man die Temperatur auf 150° C. und erhält sie hierbei circa 12 Stunden lang, so bildet sich eine gelblich-weiss aussehende krystallinische Masse. Beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Kohlensäure; ferner war Oxalsäure in der verdünnten Salpetersäure gelöst.

Die gelbliche Masse wurde mit Wasser ausgewaschen, wobei ein Theil in Lösung ging. In dieser Lösung war ausser Oxalsäure auch etwas Trinitroresorcin. Der Rückstand löste sich in heissem Alkohol und schied sich beim Erkalten in gelben Krystallen aus. Dieselben bestanden aus Trinitroresorcin, vermischt mit den schon beim Behandeln des Oxaleïn's mit rauchender Salpetersäure beobachteten von ersterem schwer zu trennenden Zwischenprodukten.

Einwirkung von Reduktionsmitteln auf das Nitrooxaleïn.

Behufs Darstellung einer Base aus dem Nitrooxaleïn habe ich mehrfache Versuche angestellt, doch ist es mir nicht gelungen, einen Körper mit basischen Eigenschaften zu isoliren.

Bei der Reduktion des Nitrooxaleïn's in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam färbt sich die anfangs rothe Lösung allmählich dunkelbraun. Aus dieser Lösung lässt sich durch Essigsäure ein schwarzbrauner Körper ausfällen, welcher sich schwer in Salzsäure löst und beim Eindampfen der Lösung als dunkelbrauner pulvriger Rückstand erhalten wird. Mit Platinchlorid war, selbst bei längerem Stehen, kein Platindoppelsalz zu erhalten. Beim Destilliren mit Wasserdämpfen in alkali-

scher Lösung zersetzt sich der Körper sofort unter Abspaltung von Ammoniak.

Zur Reduktion mit Zinn und Salzsäure brachte ich die Nitroverbindung als trockenes Pulver in das Reduktionsgemenge. Nach einiger Zeit erfolgt vollständige Lösung, indem sich die Flüssigkeit hellbraun färbt. Nachdem das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt war, wurde die Lösung eingedampft; durch Platinchlorid konnte aus dieser concentrirten Lösung kein Platindoppelsalz gefällt werden.

Wird die Lösung zur Trockne eingedampft, so bleibt ein schwarzbrauner Rückstand, welcher sich nur schwer wieder in verdünnter Salzsäure löst, in Alkalien dagegen leicht löslich ist.

Auch durch Erhitzen des Nitrooxaleïn's mit alkoholischem Schwefelammonium im zugeschmolzenen Rohr, sei es im Wasserbad, oder sei es 5—6 Stunden lang auf 130° C., wurden nur braunschwarze, humusartige Produkte erhalten, die nicht zur weiteren Untersuchung einladen konnten.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. Willgerodt, welche mich bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise unterstützt haben, an dieser Stelle meinen innigsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., Juli 1882.

Der Verfasser.